

⑪ 特許公報(B2)

平4-31949

⑫ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公告 平成4年(1992)5月27日

B 65 D 53/06  
81/24

A 2330-3E  
Z 7191-3E

発明の数 1 (全11頁)

⑭発明の名称 容器蓋

⑮特 願 平2-73498

⑯公 開 平2-269667

⑰出 願 昭56(1981)5月22日

⑱平2(1990)11月5日

⑲特 願 昭56-76415の分割

⑳発 明 者 小 山 正 泰 神奈川県逗子市小坪1-2-7

㉑発 明 者 谷 川 征 男 神奈川県綾瀬市小園423-146

㉒出 願 人 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

㉓代 理 人 弁理士 鈴木 郁男

審 査 官 鈴 木 誠

1

2

㉔特許請求の範囲

1 容器蓋本体と該本体の密封部に設けられるガasketから成る容器蓋において、

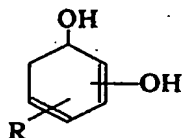
該密封用ガasketは、ペースト用塩化ビニル樹脂、可塑剤、及び酸素吸収剤からなるプラスチック組成物であつて、該酸素吸収剤は該樹脂成分に混練り、或いは該樹脂溶液又は溶融樹脂に分散、若しくは該樹脂に可塑剤をブレンドする際に分散させて含有されていることを特徴とする容器蓋。

2 前記酸素吸収剤が水不溶性のものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の容器蓋。

3 前記樹脂中に電子供与物質又は親水性高分子化合物を含有させることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の容器蓋。

4 前記酸素吸収剤は、フェノール骨格中に1個の環当り複数個のフェノール性水酸基を有するフェノール・アルデヒド樹脂から成る特許請求の範囲第1項記載の容器蓋。

5 前記フェノール骨格が、下記式



式中、Rは水素原子、水酸基、アルキル基、アミノ基またはハロゲン原子を表わす、

で表される多価フェノールを含有するフェノール類から誘導されたものである特許請求の範囲第4項記載の容器蓋。

6 前記フェノール・アルデヒド樹脂が、1個の環当り複数個のフェノール性水酸基を有するフェノールを含有するフェノール成分と、ホルムアルデヒドとの縮重合で得られたノボラック型フェノール・アルデヒド樹脂である特許請求の範囲第4項記載の容器蓋。

7 前記フェノール・アルデヒド樹脂が、1個の環当り複数個のフェノール性水酸基を有するフェノールを含有するフェノール成分と、ホルムアルデヒド成分との縮重合及びそれに続く還元により得られたレゾール型フェノール・アルデヒド樹脂である特許請求の範囲第4項記載の容器蓋。

8 前記フェノール・アルデヒド樹脂は、該樹脂固形分100グラム当り、1個の環当り複数個のフェノール性水酸基を有するフェノール骨格を、50乃至850ミリモルの量で含有する特許請求の範囲第4項記載の容器蓋。

9 前記電子供与物質が、陰イオン交換樹脂、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、ゼオライト、アンモニアレゾール樹脂、メラミン樹脂或いは尿素樹脂である特許請求の範囲第1項記

載の容器蓋。

10 前記酸素吸収剤がフェノール骨格中に1個の環当り複数個のフェノール性水酸基を有するフェノールアルデヒド樹脂であり、前記フェノールアルデヒド樹脂100重量部当り1乃至1000重量部の前記電子供与性物質を共存させた特許請求の範囲第9項記載の容器蓋。

11 前記酸素吸収剤が鉄族金属或は鉄族金属の合金の粉末である特許請求の範囲第9項記載の容器蓋。

12 前記酸素吸収剤が2価の鉄族金属の化合物から成る特許請求の範囲第11項記載の容器蓋。

13 前記酸素吸収剤がアスコルビン酸、エリソルビン酸或いはトコフェロールと塩基性物質との組合わせから成る特許請求の範囲第9項記載の容器蓋。

14 前記酸素吸収剤が糖類と糖類酸化酵素との組合せから成る特許請求の範囲第9項記載の容器蓋。

15 前記酸素吸収剤が多価フェノールとから成る特許請求の範囲第8項記載の容器蓋。

#### 発明の詳細な説明

##### 〔産業上の利用分野〕

本発明は保存性に優れた容器蓋に関し、より詳細には罐詰、ビン詰等の包装体のヘッドスペース内の残存酸素或いは内容物の溶存酸素を吸収して、内容物の酸化劣化や、微生物等の増殖等を防止する機能を有する容器蓋に関する。

##### 〔従来技術及び発明が解決しようとする課題〕

罐詰、ビン詰の製造においては、罐胴或いはビンの上部に、ヘッドスペースと呼ばれる空間が必ず存在し、このヘッドスペースに残存する酸素が内容物を酸化劣化し、更にはカビ、酵母、細菌等の増殖を生じさせることが問題となる。

このヘッドスペースの酸素を除去するために、内容物を充填した罐やビンに水蒸気や窒素ガスを吹付けて、ヘッドスペースの空気をこれらのガスで置換し、次いで罐蓋との二重巻締や蓋の打栓を行うことが一般に行われているが、これらの方法でも内容物の溶存酸素迄を除去することが困難であり、果実、果汁、野菜等の罐詰やビン詰では、溶存酸素による内容物の変質を生じることが知られている。

この溶存酸素の影響を防止するために最も普通

に採用されている方法は、容器表面の少なくとも一部を金属錫で構成し、金属錫層の還元作用で残存酸素の影響を防止しようとするものである。しかしながら、容器表面を錫で構成すれば、必ずしも錫イオンの内容物への溶出が生じ、衛生的見地からは、これに代わる方法及び手段が大いに望まれている。

また、従来、罐詰、ビン詰等の包装体のヘッドスペース内の残存酸素、或いは内容物の溶存酸素を吸収して、内容物の酸化劣化や、微生物等の増殖等を防止する機能を有する蓋が考えられている。

このような容器蓋としては、酸素吸収剤をコルク或いは発泡樹脂のガasket内に埋め込んだり、またその収納したものを多孔質フィルムで覆ったりしたものである。しかしながら、コルク等に酸素吸収剤を埋め込んだものは、連続相であるコルク或いは発泡スチロール等に混練りした分散相となつておらず単に保持され、容器内容物中に溶出するおそれがある。また、有孔樹脂フィルムなどで被覆したものは多孔質の孔の径の調整が問題であり、大きすぎる酸素吸収剤の溶出や或いは逆に内容物の浸透といった問題が生じ、また孔の径が小さいと酸素吸収剤の作用が阻害される。

本発明の目的は、内容物中に異物が溶出した、或いは内容物の香味を損なうことなしに、ヘッドスペース内の残存酸素、或は内容物の溶存酸素を吸収して、内容物の酸化劣化や、微生物等の増殖を防止することのできる容器蓋を提供することにある。

本発明の他の目的は、通常の保存条件では酸素吸収性を失うことなく比較的長期間にわたつて安定に保存でき、一方内容物を充填した容器に取付けた場合には、迅速に酸素吸収性能が発現される容器蓋を提供することにある。

##### 〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、容器蓋本体と該蓋体の密封部に設けられるガasketから成る容器蓋において、

該密封用ガasketは、ペースト用塩化ビニル樹脂と可塑剤とをブレンドする際に、酸素吸収剤プラスチと共に電子供与性物質又は親水性高分子化合物を分散させて含有せしめたプラスチゾル組成物から形成されていることを特徴とする容器蓋

が提供される。

〔作用〕

本発明に係る容器蓋はガスケット樹脂にペースト用塩化ビニル樹脂、可塑剤を使用し、且つ酸素吸収剤を混練り等の分散により、樹脂中にほぼ完全に保持させたことに特徴があり、これによつて、ガスケットの機能及び加工性を落とすことなく、容器内のデッドスペースの酸素を効率よく取り除いて、しかも樹脂層を介して外部から酸素が進入しないようにしたものであり、通常の保存条件下においては1ヵ月以上の比較的長時間にわたつて、酸素吸収性を実質上失わずしかも酸素吸収剤が容器内容物に溶出しないようにしたものである。

本発明は、ペースト用塩化ビニル樹脂をガスケットとするものである。ペースト用塩化ビニル樹脂は密封性、加工性に優れるため容器ガスケットに適しており、特にプラスチックの状態では、容器蓋壳体に流し込んで、その成形を行うことができる。しかしながら、このような樹脂は酸素透過性があり、細菌等の進入を防止する上でのシール性は問題ないが、樹脂層を介して酸素が容器内に進入する虞がある。本発明はこのような知見に立つて、酸素吸収剤を容器デッドスペースに好適に配することを考えたものであり、以下に本発明に作用を示す。

本発明のように前記樹脂に酸素吸収剤を混練り等した場合、単純にガスケットに酸素吸収剤を取り付ける場合と相違している。まず、酸素吸収剤の添加によりガスケット樹脂の機能の低下が心配される。しかし、ペースト用塩化ビニル樹脂に於いては可塑剤を添加する関係から、密封性には殆ど問題が生じない。また、加工性においてもプラスチックの形態であるため、問題は起きない。特に、固体酸素吸収剤を用いた場合、その取扱いが極めて適している。

次に酸素吸収剤は溶出することがなく容器内容物の香味等を損なうことがない。酸素吸収剤は、樹脂中に完全に保持された状態と成つているため、離脱が殆どみられない。更に、酸素吸収剤は樹脂中に存在して、樹脂層に入ってくる酸素を充分に吸収する。容器デッドスペース内の酸素を効率良く吸収するだけでなく、樹脂層を介して外部から進入しようとする酸素についても捕捉する。

これは、長期間の保存性の向上となる。

即ち、封栓初期のころは、酸素吸収剤が容器内で充分な働きをするので、樹脂中を通つて外部から酸素が進入しても問題は生じない。しかし長期間の内に酸素吸収剤の機能が殆どなくなつたとき、内部は初期の酸素吸収剤の働きで、酸素がない状態に近かつたが、単にガスケットに酸素吸収剤を取り付けた構造だけでは、その後樹脂層を介して外部から酸素が進入しこれを防ぐことができない。本発明においては樹脂中に酸素吸収剤が混練りされ微量に存在していれば、外部からの酸素の進入を長期間防ぐことができる。

また、前述した酸素吸収剤が完全にプラスチック中に分散混合された場合はその能力は半減され速やかな酸素の捕捉ができなくなる。そこで、酸素捕捉能力の増大が望まれる。本発明の容器蓋では、酸素吸収剤に前記電子供与性物質又は親水性高分子化合物を共存させると、後述する実施例2にも見られるように酸素捕捉能力が十分に発揮される。しかも、実施例1に見られるように1週間後の容器のヘッドスペース内の酸素が初期量の10分の1に減少する。

前記高分子化合物を添加して混練りした場合、プラスチックは水蒸気透過性及び保水性が増すと考えられる。本発明にあつては、酸素吸収剤は水分或いは湿気があると意外にその反応或いは酸素捕捉能力が高まること、及びガスケットが容器内の湿気の高い雰囲気になされることにより、ガスケット樹脂は容器内ヘッドスペースにあつて、水蒸気があればその水蒸気透過及び水分を保持し、この水分が有効に樹脂に混練りされた酸素吸収剤の酸素捕捉能力を高め、デッドスペース内の酸素が速やかに捕捉される。また、本発明では、プラスチック中の酸素吸収剤の酸素捕捉能力を高めるため、電子供与性物質を混練りすることもできる。このような電子供与性物質が存在した場合、電子供与性の作用により酸素吸収剤の反応が活性化し、容器内の酸素を速やかに捕捉する。

更に親水性高分子化合物を組み合わせした場合、電子供与性物質は水分の存在下に著しく酸素捕捉能力が高められ、ガスケットは優れた酸素捕捉ができる。

〔発明の好ましい態様〕

本発明を以下に添付図面に示す具体例を参照し

つつ詳細に説明する。

本発明の容器蓋の断面構造を示す第1図において、この容器蓋は、容器蓋殻体1と密封用ガスケット2とから成っている。この容器蓋殻体1は、金属或いはプラスチック等で一体に形成された頂板部（センターパネル）3とその周囲にあるスカート部4とから成っている。この容器蓋殻体1の内面の少なくとも容器口部と係合する部分には、密封用ガスケット2が設けられている。この密封用ガスケット2の断面を拡大して示す第2図において、この密封用ガスケット2は、エラストマー重合体5からなる連続相と水不溶性の固体酸素吸収剤6から成る分散相とから成っている。

本発明の重要な特徴は、上述した如く、エラストマー重合体から成る密封用ガスケット中に、固体酸素吸収剤を含有せしめると、このガスケットは通常の保存条件下では1カ月或いはそれ以上のような比較的長期間にわたって、酸素吸収性を実質上失なうことなく安定に保持され、一方内容物を充填した罐詰或いはビン詰の状態では、このガスケットが極めて高湿度の雰囲気中に曝されることに関連して、4日以内というような極めて短時間の内に、包装容器内の残存酸素を殆んど完全に吸収するという知見に基づいている。

本発明によれば、かくして包装容器内の残存酸素を比較的短時間の内にガスケット中に吸収して内容物の酸化劣化を防止し、カビ、酵母、細菌等の増殖を防止することが可能となる。また、ガスケット中の酸素吸収剤は高温になればなる程大きい酸素吸収速度を示すことから、内容物を熱間充填し、或いは、湯殺菌、レトルト殺菌等を行う場合には、極めて迅速に残存酸素の除去が可能となるという利点も達成される。

以下、酸素吸収剤、使用プラスチック、可塑性、電子供与性物質、親水性高分子化合物及び施用方法順に順次説明する。

#### 酸素吸収剤

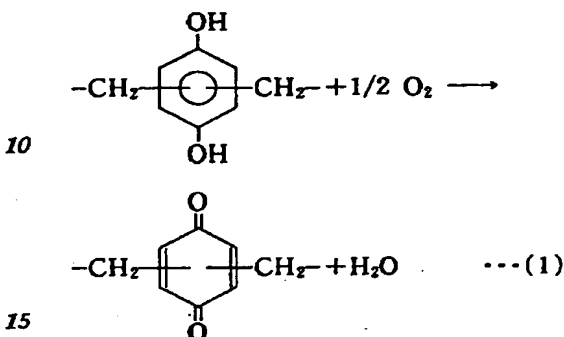
本発明においては、内容物のフレーバー（香味）保持性や内容物中への移行や溶出を防止するという見地から、この酸素吸収剤は水に不溶でしかも大きい分子量を有していることが好ましい。

#### (a) フェノール・アルデヒド樹脂

好適には、この酸素吸収剤は、分子鎖上に酸素吸収性を有する基を備えた樹脂、特にフェノール

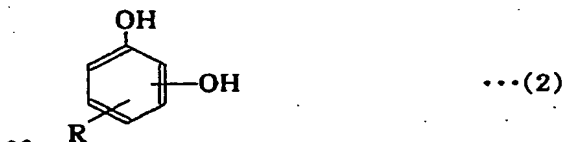
骨格中に1個の環当り複数個のフェノール性水酸基を有するフェノール・アルデヒド樹脂から成っている。

本発明に用いるフェノール・アルデヒド樹脂の酸素吸収作用は、下記化学式



で表わされる。ハイドロキノンのような多価フェノールそのものも酸素吸収性を有するが、このような多価フェノールをそのままの形で使用すると、内容物への溶出、移行が問題となる。これに対して、この多価フェノールをフェノール骨格としてフェノールアルデヒド樹脂中に組み込む時には、そのアルキル置換効果によつて酸素吸収性の著しい促進がもたらされるのである。のみならず、多価フェノールを樹脂として高分子化することにより内容物への溶出や移行が完全に抑制され、しかも吸収された酸素は前記化学式(1)からも明らかな通り水の形に無害化されるものである。

このフェノール・アルデヒド樹脂を形成するフェノール骨格は、下記式



（式中、Rは水素原子、水酸基、アルキル基、アミノ基またハロゲン原子を表わす。）で表わされる多価フェノールを含有するフェノール類から誘導される。上記一般式(2)において2個のフェノール性水酸基は、パラ位にあることがフェノール・アルデヒド樹脂の製造上特に望ましい。上記一般式(2)のフェノール類の適当な例は、ハイドロキノン・カテコール、メチルハイドロキノン、ピロガロール等であり、ハイドロキノンが特に好適

である。尚、用いる多価フェノールは、アルデヒドに対して二官能性以上の多官性であることが好ましいが、一官能性のものでも重合体鎖末端の形でフェノール骨格中に組み込むことができる。

フェノール・アルデヒド樹脂の製造に際して、上記一般式(2)の多価フェノールは、単独でも使用することができ、或いはそれ以外のフェノールとの組み合わせでも使用することができる。組み合わせで使用し得るフェノール類としては、単環一価フェノール及び1個の環に1個のフェノール性水酸基が結合した多核フェノール類を挙げることができる。単環一価フェノールとしては、三官能性フェノール類、例えば式



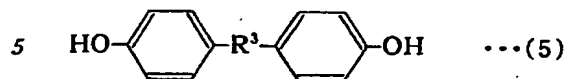
(式中、R¹は水素原子または一価の炭化水素基もしくはアルコキシ基である。) で表わされるフェノール類、特に石炭酸、m-クレゾール、m-エチルフェノール、3, 5-キシレノール、m-メトキシフェノール等；二官能性フェノール類、例えば



(式中、R¹は前述した意味を有し、R²は水素原子、1価の炭化水素基もしくはアルコキシ基であつて、3個の基R²の内2個は水素原子であり、1個は炭化水素またはアルコキシ基であるものとする。)

で表わされる二官能性フェノール類、特にo-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-エチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、p-tert-アルミルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、p-フェニルフェノール等；一官能性フェノール類、例えば前記一般式(4)において、3個の基R²の内1個が水素原子であり、2個が炭化水素基又はアルコキシ基であるようなフェノール類、

特に2, 4-キシレノール、2, 6-キシレノール等を挙げることができる。一方、多環フェノールとしては、四官能性フェノール、例えば式



(式中、R²は直接結合或いは二価の橋絡基、特に炭素数10以下のアルキリデン基、-O-, -S-, -SO-, を表わす、)

10 で表わされるフェノール類、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕、

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン〔ビスフェノールB〕、

15 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン〔ビスフェノールF〕、

4, 4-ジヒドロキシジフェニル、

4, 4-ジヒドロキシジフェニルエーテル、  
20 を挙げることができる。

上述したフェノール類とアルデヒドとの縮合反応に際して、前記式(2)の多価フェノール成分が酸化されることなくフェノールアルデヒド樹脂中に導入される様にすることが重要である。多価フェノールの酸化反応はアルカリ側で顕著に促進される。かかる見地から1つの態様においてはフェノール成分とホルムアルデヒドとを酸性触媒、例えばシュウ酸、塩酸、リン酸等の存在下に縮重合してノボラック型フェノール・アルデヒド樹脂の形で使用する。ノボラック型フェノール・アルデヒド樹脂の製造に際しては、フェノール成分の酸化を可及的に防止するために非酸化性雰囲気、例えば窒素気流中で或いは真空中に縮重合反応を行う。縮重合時に生ずるフェノール成分の酸化の程度は用いる多価フェノールの種類によつてもある程度影響される。例えば、ヒドロキノン縮合時の酸化に対して比較的安定であり、一方ピロガロールは縮合時の酸化に対して比較的不安定である。

40 ノボラック樹脂の製造に際して、ホルムアルデヒド成分はフェノール成分の環当り0.7乃至3.0モルの量で使用するのが好ましく、また樹脂の分子量は通常のノボラック樹脂と同様の範囲、例えば300乃至1500の範囲にあることができる。

酸素吸収剤を製造する別の態様においては、フェノール成分とホルムアルデヒドとをアルカリ触媒、例えばアンモニア、カセイソーダ、水酸化マグネシウム等の存在下に縮重合してレゾール型フェノールアルデヒド樹脂を製造し、このレゾール型フェノールアルデヒド樹脂を還元して多価フェノール成分や非酸化状態で含有された還元レゾール型フェノールアルデヒド樹脂とする。レゾール樹脂の還元はそれ自体公知の方法、例えばパラジウム触媒等の水素添加触媒を用いた水素添加法及びハイドロサルファイト等の還元剤と接触させる方法により容易に実施し得る。

レゾール樹脂の製造に際して、ホルムアルデヒド成分はフェノール成分の環当り1.0乃至1.5モル量で使用するのが好ましく、また樹脂の分子量は通常のレゾール樹脂と同様の範囲、例えば、300乃至700の範囲にあることができる。

本発明に使用する多価フェノール含有フェノールアルデヒド樹脂は、その本質が失われない範囲内でその自体公知の変性剤、例えば脂肪酸、重合脂肪酸、樹脂酸（乃至ロジン）、乾性油、アルキド樹脂等の1種乃至2種以上で変性した後、エポキシ樹脂と組合せたり、或いはこれら両樹脂を、所望により、ビニルアセタール（ブチラール）樹脂、アミノ樹脂キシレン樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ワックス、リン酸、アミン等の変性剤で変性することも勿論可能である。これら変性剤は、前記両樹脂の合計量当り0.01乃至5.0%、特に0.1乃至2.0%の量で用いることができる。

本発明に使用するこれらのフェノールアルデヒド樹脂は、単独で或いは他の樹脂との組み合わせで酸素吸収剤として使用する。この際、1個の環当り複数個のフェノール性水酸基を有するフェノール骨格を、樹脂固形分100g当り50ミリモル以上、特に100ミリモル以上の量で含有せしめる様にする。即ち、多価フェノール骨格の含有量が上記範囲よりも少ない場合には、酸素吸収剤として使用した場合内容食品の酸化劣化等を有効に防止するに充分な酸素吸収性が得られない場合もある。一方多価フェノール骨格の量が多くても特に不都合はないが、樹脂の収率が低下し、また可溶性成分の量が増大することもあるので、多価フェノール骨格の濃度は850ミリモル/100g以下、特に800ミリモル/100g以下とすることが好適であ

る。

#### (B) 無機酸素吸収剤

本発明に係る容器蓋においては、無機酸素吸収剤、特に顆粒状のものをエラストマー中に混練りして、溶出しないようにして用いることができる。

このような酸素吸収剤としては水溶性或いは水不溶性のものであつてもよく、具体的には、鉄粉、或いはハロゲン化金属で被覆した鉄粉等の鉄族金属や炭化鉄、ケイ素鉄、その他の鉄族金属の合金；硫酸第1鉄、塩化第1鉄、酸化第1鉄等の2価の鉄族金属の化合物等が挙げられ、これらは後述する塩基性物質と一緒に使用される。

#### (c) その他の有機酸素吸収剤

本発明においては、有機酸素吸収剤を電子供与性物質と共に用いることができる。具体的には、アスコルビン酸、エリソルビン酸或いはトコフェノールと電子供与性物質との組合せ；グルコース、フラクトース、ガラクトース、マルトース、セロビオース等の糖類と電子供与性物質、特に塩基性物質或いはグルコースオキシターゼ等の糖類酸化酵素との組合せ；ヒドロキノン、没食子酸、カテコール、ピロガロール等の多価フェノールと後述の電子供与物質との組合せ等を用いることができる。

#### プラスチック組成物

本発明は、プラスチック組成物をガasketとすることである。ガasketの組成物としては、通常軟質塩化ビニル系樹脂、低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、低密度ポリエチレン/エチレン-ビニルアルコール共重合体、ブレンド物、エチレン-プロピレン共重合体、熱可塑性スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、熱可塑性スチレン-イソブレン-スチレン共重合体、エチレン-プロピレン・ゴム・エチレン-プロピレン-非共役ジエン・ゴム、スチレン-ブタジエン・ゴム、ニトリル-ブタジエン・ゴム、ブチルゴム、天然ゴム、ポリブタジエン、クロロブレン・ゴム、ポリウレタン、アクリルゴム、シリコーン・ゴム等が挙げられる。しかし、この内ベスト用塩化ビニル樹脂と可塑剤からなるプラスチック組成物は、そのガasketが密封性、加工性に優れるため容器ガasketに適しており、特にプラスチックの形の塩化

ビニル系樹脂は取扱及び加工性に優れている。即ちこれらの組成物は、蓋への施用が容易にわれるように、プラスチックの塗布液の形で、或いは溶解物の形で蓋に施される。

本発明によれば、該エラストマー重合体100重量部当り、前述した水不溶性固体酸素吸収剤を0.1乃至50重量部、特に5乃至40重量部の量で配合する。即ち、酸素吸収剤の量が上記範囲よりも少ないときには、残存酸素の吸収効果が不満足であり、一方上記範囲よりも多いときには、密封剤が本来有するクッション性、弾性、密封作用等が損われることになる。

酸素吸収剤を、プラスチック組成物に配合するには種々の手段を採用することができる。例えば樹脂と可塑剤とを配合する際には、酸素吸収剤を粉末のファイラーの形で或いは溶液の形で配合すればよく、また樹脂そのものに配合するには、酸素吸収剤の粉末をドライブレンドの形で或いは混練時に配合すればよい。

#### 可塑剤

塩化ビニル樹脂をプラスチックの形で使用する場合の可塑剤としては、一般に使用されているジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジフェニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、等のフタル酸誘導体、ジ-2-エチルヘキシルアジベート、ジイソデシルアジベート、ジイソノニルアジベート、ジ-(ブトキシエトキシエチル)アジベート、等のアジピン酸誘導体、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジ-n-ヘキシルアゼレート等のアゼライン酸誘導体、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、ジ-n-ブチルセバケート等のセバシン酸誘導体、ジ-n-ブチルマレートのようなマイレン酸誘導体、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、エポキシ化あまに油脂肪酸ブチル、エポキシ化ひまし油等のエポキシ誘導体、塩素化パラフィン、グリセロイルトリアセテート、ポリエチレングリコール、さらに2-エチルヘキシルジフェニルフォスフェート等のリン酸誘導体やアセチルトリー-2-エチルヘキシルサイトレートのようなクエン酸誘導体、オレイン酸ブチルのようなオレイン酸誘導体、ブチルアセチ

ルリシノレートのようなリシノール酸誘導体、n-ブチルステアレート等のステアリン酸誘導体、スルホン酸誘導体等が使用出来る。可塑剤の量は塩化ビニル樹脂のプラスチックの軟質度に合わせて適宜に含有される。

本発明の密封剤組成物には、上述した必須成分に加えて、それ自体公知の種々の配合成分を配合できる。例えば、密封剤を増量させ、密封剤に形態保持性を付与し、更に物性を調節する目的で、炭酸カルシウム、シリカ、各種クレイ、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸バリウム、ケイソウ土、マイカ、アスベスト等の充填剤を用いることができ、またその色相を調節するために、二酸化チタンの如き白色顔料、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、弁柄、チタン黄等の着色顔料を配合できる。

また、罐蓋やビン蓋への密着性を高める目的で、クマロン樹脂、石油樹脂、ロジン、変性ロジン等の粘着賦与剤を配合できる。

また、組成物へ酸素吸収剤を混合する際、あるいは型押時の組成物を保護する目的で安定剤を加えることも出来る。この場合には、一般に使用されているプラスチック用安定剤が利用出来るが衛生上の見地からは、ステアリン酸又はラウリン酸の亜鉛、カルシウム、リチウム、マグネシウム、アルミニウム等が好ましい。

また加工上の理由から、プラスチックの粘度を下げたりする場合には、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、酢酸エチル、グリコールエーテル、n-ヘキサン、n-ヘプタン、の如き直鎖パラフィン溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エタノール、メタノール等のアルコール類、さらにシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどのナフテン系溶剤あるいはミルセン、リナロールなどのテルペン化合物を主成分とする油を、希釈溶媒又は分散溶媒として加えることも出来る。

#### 電子供与性物質

本発明において、前述した(a)多価フェノール骨格のフェノール・アルデヒド樹脂(b)無機酸素吸収剤及び(c)有機酸素吸収剤の酸素吸収反応はアルカリ性側で著しく促進される。かかる見地から本発

明においては酸素吸収剤100重量部当り1乃至1000重量部、特に10乃至200重量部の電子供与性の固体塩基を組み合わせ使用することが重要である。電子供与物質とは、酸素吸収剤の酸化還元反応時の電子のやり取りに関与しえるもので、例えば電子供与性物質としては、内容物のフレーバー保持性及び衛生的特性の点で、水不溶性のものが望ましく、例えば陰イオン交換樹脂、酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、ケイ酸塩、ゼオライト、メラミン樹脂、尿素樹脂、アンモニアレゾール樹脂等の電子供与性物質を全て使用できる。また、無機酸素吸収剤においては、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム等一般的なものの使用なども好ましい。

#### 親水性高分子化合物

本発明においては、酸素吸収剤の酸素吸収反応を促進させるために、親水性高分子化合物を前記プラスチック中に分散相として設けることが重要である。親水性とは、具体的には下記のものが挙げられるが、これらは、JIS規格試験法に基づいて23℃の蒸留水に24時間浸漬したときの重量増加率が0.1%以上であり、実施においては特に、1%以上であることが好ましい。

このような親水性高分子化合物は、酸素吸収反応を促進させるという目的をより満足させるものであり、具体的には、ゼラチン、変性カゼイン、変性デンプン、アルギン酸ソーダ、トラカントゴム、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリ酢酸ビニル部分ケトン化物、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、アクリル酸塩重合体、アクリル酸/ビニルアルコール共重合体、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/アクリル酸塩共重合体、アクリルアミド/メチレンビスアクリルアミド共重合体部分ケトン化物、酢酸ビニル/アクリル酸メチル共重合体ケトン化物、ポリオキシエチレン化合物、ポリスチレンスルホン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の如き、親水性化合物を配合することも出来る。また、これらの親

水性高分子化合物は1%以上、特に10%以上添加することが望ましい。

#### 施用方法

本発明において、固体酸素吸収剤を固体塩基物質又は高分子化合物をプラスチック重合体中に分散・配合した組成物のみでガasketを形成させることもでき、また、密封用ガasketの一部のみを固体酸素吸収剤配合組成物で形成させることができる。

例えば、第3図の裏面図に示す通り、密封用ガasketの周囲部7を、固体酸素吸収剤未配合のプラスチック乃至は組成物から形成し、ガasketの中央部8を固体酸素吸収剤配合のプラスチック組成物から形成することができる。

第2図に示す分散形態のガasketにおいては、固体酸素吸収剤粒子のあるものが、ビン内の雰囲気中に露出する虞があるが、この酸素吸収剤は水不溶性で分散相に十分に組み込まれているため、内容物への悪影響は回避される。

勿論本発明においては、酸素吸収剤が水溶性乃至は不溶性のものであつても、このものが内容物中に溶出しなない形態でガasket中に含有させて前記目的に使用できる。

本発明の別の態様を示す第4図の拡大断面図において、このガasket2は、水溶性乃至は水不溶性の固体酸素吸収剤6aの粒子をプラスチック5の連続相中に分散させて成るガasket本体2aと、ガasket本体2aの表面を覆う重合体被膜9とから成っている。この重合体被膜9は酸素と水蒸気を透過するが液体の水を透過しないように選ばれる。

又、第5図のように容器蓋との密着力、あるいは金属蓋の保護をより一層良くするため、更に容器蓋本体が酸素透過性のある場合には酸素ガス遮断性を増すためにセンターパネル部3とガasket本体2aとの間に重合体被膜9aを設けることも出来る。

一般に、この重合体被膜9、9aは、固体酸素吸収剤を含有しないエラストマー重合体から成っていることが望ましい。

好適な重合体被膜9は、酸素透過係数が $10 \times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以上、特に $50 \times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以上の重合体、例えばポリエチレン、軟質塩化ビニル樹脂、各種合成ゴム



等であり、これらは1乃至50 $\mu$ 、特に2乃至20 $\mu$ の厚みで設けるのがよい。重合体被膜9aは勿論重合体被膜9と同一のものも使用出来るが、酸素ガス遮断性を増すという目的がある場合には酸素透過係数が $10 \times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下、特に $5 \times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下の重合体、例えば軟質塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂類が好ましい。

本発明において、容器蓋へのガスケットの施用はそれ自体公知の手段で行い得る。例えば、第1乃至第3図及び第4図に示す形状のガスケットの場合には、回転チャックの上で回転する蓋内に塗布液の形の密封剤組成物をノズルから注入し、乾燥乃至はゲル化して密封用ガスケットとする。或いは、配合組成物を蓋上に溶融押出し、冷却下に型押しして、所定形状のパッキングとする。勿論蓋上に配合組成物の粉末乃至はプレフォームを施し、加熱下に型押し、次いで冷却して、所定形状のパッキングとすることもできる。更に、蓋外で配合組成物のガスケットを製造し、これを蓋内に接着或いは嵌込み等の手段で設けてもよい。水不透性の重合体被膜は、塗布液、フィルム等の形で酸素吸収剤配合ガスケットの上に設ければよい。

本発明を次の例で説明する。

#### 実施例 1(参考例)

ヒドロキノンとホルムアルデヒドより付加縮合された樹脂粉末をベースト用塩化ビニル樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤と下記重量比で混合し下記組成のプラスチックとする。

表1 配合表

	実施例	対照
ベースト用塩化ビニル樹脂(ゼオン121)	100	100
可塑剤(ESO, DOP)	90	90
安定剤(ステアリン酸亜鉛)	2	2
着色剤(二酸化チタン)	3	3
ヒドロキノン/ホルムアルデヒド樹脂	20	—

このプラスチックをガラス瓶用スクリーキャップ内面に塗布し、加熱ゲル化させて容器蓋とした。瓶容量の25%のヘッドスペースが残るように

瓶中に空気飽和蒸留水を充填し、上記キャップを締め密封した。ヘッドスペース中の酸素量を経時的にガスクロマトグラフィーで測定した。3日経過後に30%の酸素が消費されていた。ヒドロキノン/ホルムアルデヒド樹脂を配合しない対照品では4.5%の酸素の減少しか見られなかった。

#### 実施例 2

実施例1のヒドロキノン/ホルムアルデヒド樹脂を配合したプラスチックに炭酸水素ナトリウムをゾル組成物当り2%配合した物を同様にスクリーキャップ内側に塗布し、加熱ゲル化させることによつてガスケットとした。瓶容量の1/2がヘッドスペースとして残るように空気飽和蒸留水を充填し、本ガスケットを有するスクリーキャップによつて密封した。このキャップを使用することにより消費される酸素量は表2のようになった。ビン容量は150ccである。また空気飽和蒸留水をヘッドスペースが残らないように充填し、溶存している酸素量を溶存酸素計によつて求めた。表2に示すように初期溶存酸素量8.39PPMが4日経過後には0.65PPMになった。

表2 測定結果

経時(日)	消費酸素量(ml)	溶存酸素量(ppm)
0'	0	8.39
2'	5.0	1.30
4'	6.2	0.65
6'	6.6	0.40
10'	6.9	0.21
14日'	7.2	0.10

#### 実施例 3

ベースト用塩化ビニル樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、発泡剤よりなるプラスチックに還元鉄とハロゲン化金属を混合する。

このプラスチックをガラス瓶用スクリーキャップ内面に塗布し、加熱ゲル化させてガスケットとする。このガスケット上に塩化ビニル/酢酸ビニル樹脂溶液をオーバーコートする。瓶容量の4体積%がヘッドスペースとして残るように空気飽和蒸留水を充填し、キャップを締めて密封した。

ヘッドスペース中の酸素濃度の測定と鉄溶出量を原子吸光分光光度計によつて測定した。

密封後50℃、7日経過後ヘッドスペース内の酸

19

素は初期濃度の1/2となっていた。鉄溶出は認められなかった(0.05PPM以下)。オーバーコートを実施例 4

#### 実施例 4

ペースト用塩化ビニル樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、発砲剤よりなるプラスチックにヒドロキノンと陰イオン交換樹脂粉末を混合した。

このプラスチックをキャップ上に塗布し加熱ゲル化させた後、塩化ビニル/酢酸ビニル樹脂をオーバーコートした。ヘッドスペースとして容器容量の1/3が残るように空気飽和蒸留水を充填し、本キャップを用いて密封した。ヘッドスペース内の酸素量と鉄溶出量を測定した。

50℃、1週間後のヘッドスペース内の酸素は初期濃度の20%となっていた。鉄溶出は見られなかった。

#### 実施例 5

ペースト用塩化ビニル樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、発砲剤よりなるプラスチックに還元鉄及びハロゲン化金属を混合する。

このプラスチックをガラス瓶用スクリューキャップ内面の瓶口と接触する部分にドーナツ状に塗布し、加熱ゲル化させてガスケットとする。容器内を窒素置換してキャップを締めて密封した。キャップスカート部と瓶口部間の空間を通りガスケット中を透過してくる酸素量を測定したところ酸素吸収剤を配合しないものは、1日当たり $10^{-2}$  cc/キャップであつたが、本実施例を用いたものは $5 \times 10^{-3}$  cc/キャップ以下となり明かな効果が得られた。

#### 実施例 6

ポリプロピレン/エチレンビニルアルコール共重合体/ポリプロピレンよりなる多層スクリューキャップのガスケットとして、ペース用ポリ塩化

20

ビニル、可塑剤、安定剤、着色剤及び還元鉄、ハロゲン化金属よりなるプラスチックをキャップ内面の瓶口と接触する部分にドーナツ状に塗布し、加熱ゲル化させたものを製造した。容器内を窒素

5 置換してキャップを締めて密封した。キャップ及びキャップスカート部と瓶口部間の空間を通りガスケット中を透過してくる酸素量を測定した。酸素吸収剤を配合しないものは、透過量が1日当たり $10^{-2}$  cc/日であつたが、本実施例を用いたものは約1/3となり明かな効果が得られた。

#### 実施例 7

グリシン10%-キシロース10%溶液をヘッドスペースが10cc残るようにしてビンに詰め、通常のキャップと実施例 2のキャップを取り付け着色度の変化を測定した。37℃、30日後通常着色度1.6に対して、本発明品では0.9と効果があつた。

#### 実施例 8

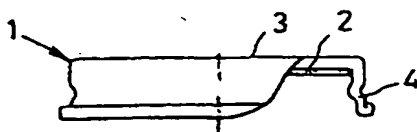
実施例 2のキャップを持ったビン容器中にエンドウを貯蔵した。ビン容量は150cc。初期酸価8.5 2週間後12.5であつたものに対し、本発明品を使用しない通常のキャップのものでは28.1であつた。

#### 図面の簡単な説明

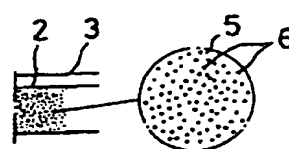
第1、4、5図は本発明の容器蓋の概念を表わしたものである。第2図は、ガスケットの拡大図である。第3図は容器蓋の他の態様を裏面より示したものである。

1…容器蓋、2…ガスケット、2a…ガスケット、3…センターパネル部、4…スカート部、5…エラストマー重合体、6…固体酸素吸収剤(水不溶性)、6a…固体酸素吸収剤(水溶性あるいは水不溶性)、7…エラストマー重合体、8…ガスケット中央部、9…重合体被膜、9a…重合体被膜。

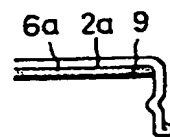
第1図



第2図



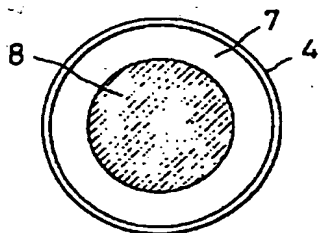
第4図



(11)

特公 平 4-31949

第 3 図



第 5 図

